

# Oscillations of Ion Adsorption and Low-Frequency Dispersion of Dielectric Permittivity of a Suspension

N. I. Zharkikh\*, I. A. Razilov\*\*, and S. S. Dukhin\*\*

\* *Institute of Biocolloid Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, ul. Frunze 85, Kiev-72, 252072 Ukraine*

\*\* *Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, pr. Vernadskogo 42, Kiev-142, 252680 Ukraine*

Received June 28, 1995

**Abstract**—The influence of oscillations in the magnitude of counterion adsorption in the double layer of a particle on the dependence of dielectric permittivity of a suspension on the frequency of the external electrical field was studied. For the case of two types of counterions with different diffusion coefficients, these oscillations were shown to increase permittivity in the low-frequency range and decrease in the high-frequency range (as compared with the case when such oscillations do not take place). The presence of oscillations in the magnitudes of adsorption also results in the reduction of the characteristic frequency of a dispersion.

This communication deals with the study of adsorption oscillations that contribute to low-frequency dispersion of the dielectric permittivity of the suspension of colloidal particles. This study is a continuation of the investigation of a new contribution started in [1]. In that publication we paid attention for the first time to the possible role of these oscillations and derived a set of equations describing the distribution of the electrical potential and ion concentrations near the particle with account for the adsorption oscillations. Following the golden rule (do not try to encompass something immense in one, however voluminous, paper), in our first communication we focused our attention on the study of the low-frequency limit of the dielectric permittivity. Now we turn to the study of the frequency dependence of dielectric permittivity.

## THE ROLE OF ADSORPTION OSCILLATIONS

Recall the main principles reported in [1]. In the theory of dielectric dispersion it is common to consider the case of binary electrolyte when one type of counterions and one type of coions are present in a solution. As shown in [2, 3], equilibrium magnitudes of adsorption for these ions in a thin double layer are determined by the concentrations of the same ions at the external boundary of the electrical double layer. Once the particle is placed in an external alternating electrical field, these concentrations acquire oscillating addends, which arise from concentration polarization. Concentration oscillations at the external boundary of the electrical double layer result in the oscillations of ion adsorption in the interior of the electrical double layer; the necessity of feeding these oscillations results in the oscillations of bulk and surface fluxes of these coions thus causing a sequence of events such as variation of

the concentration fluxes—variation of the induced dipole moment—variation of permittivity.

However, in all the cases for a binary solution (except for an ideally polarized metallic particle) the contribution of these variations is proportional to the ratio between the thickness of the electrical double layer and the particle radius (small parameter of a theory). This situation is due to the fact the electrical double layer of a particle as a whole and every small part of the thin electrical double layer retain their electroneutrality under any external effects whose frequency is below that of relaxation of the electrical double layer (below  $\kappa^2 D$ , where  $\kappa$  is the reciprocal Debye radius,  $D$  is the diffusion coefficient). Hence, the oscillation of counterion adsorption is equal to that of coion adsorption. The magnitude of the latter is small and negative (it is related to the removal of coions from the electrical double layer and is limited by the coion content in bulk solution). Consequently, counterion adsorption varies to a small extent. Based on these facts, the contribution of adsorption oscillations was ignored in all theoretical studies.

The situation is quite different when we consider a solution with three types of ions. Since concentration polarization is determined by the behavior of counterions, the presence of one type of counterions and two types of coions does not result in significant changes. These changes might be expected only when two types of counterions are present in a solution [1]. It is this case that we discuss below.

When counterions of two types are present, the aforementioned requirement of electroneutrality of part of the electrical double layer may be provided by the mutual compensation of addends to adsorption of counterions of different types. Oscillations of the coion adsorption still remain small (and even may be

neglected). However, a rise in the adsorption of the counterions of one type is to be compensated by a decrease in the adsorption of the counterions of the other type. Each of these adsorptions can be rather large; hence, their oscillations may also be significant. For a long time, this circumstance was neglected.

### THE SET OF EQUATIONS

Let us consider negatively charged particle of radius  $a$  placed into an electrolyte solution containing ions of three types. Assume that the charges of these ions are equal,  $z_1 = z_2 = -z_3 = 1$ ; diffusion coefficients of ions 2 and 3 are  $D_2 = D_3 = D$ ,  $D_1$  may differ from  $D$ . We believe that such a limitation of the set of parameters makes it possible to discuss the most indicative situations and to avoid analysis of the abundant additional parameters. We denote the ion concentration outside the electrical double layer as  $C_i$  ( $i = 1 \dots 3$ ) and their equilibrium magnitudes as  $C_{0i}$ . Naturally, due to electroneutrality

$$\sum_{i=1}^3 z_i C_i = 0. \quad (1)$$

The same relationship is also valid for the equilibrium values  $C_{0i}$ .

Avoiding calculations made in [1], we write the resulting set of three linear equations

$$\begin{aligned} A_{11}X_1 + A_{12}X_2 + A_{13}X_3 &= \frac{3}{2}C_{01}C_{02}\left[\frac{D_1}{D}R_1 - R_2\right]E, \\ A_{21}X_1 + A_{22}X_2 + A_{23}X_3 &= \frac{3}{2}\left[C_{02}R_2 + \frac{D_1}{D}C_{01}R_1\right]E, \\ A_{31}X_1 + A_{32}X_2 + A_{33}X_3 &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

where the unknowns  $X_k$  are expressed by the formulas

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{RT}{F a \cos \theta \exp(i\omega t)} \\ &\times \left[ \frac{C_{02}C_{p1} - C_{01}C_{p2}}{C_{03}} + \left( \frac{D_{ef1}}{D} - 1 \right) \frac{2C_{02}}{C_{02} + C_{03}} C_{p1} \right] \Big|_{r=a}, \\ X_2 &= \frac{RT}{F a \cos \theta \exp(i\omega t)} \\ &\times \left[ C_{p1} + C_{p2} + \left( \frac{D_{ef1}}{D} - 1 \right) \frac{C_{03}}{C_{02} + C_{03}} C_{p1} \right] \Big|_{r=a}, \\ X_3 &= \frac{d_\varphi}{a^3}, \end{aligned}$$

where  $\omega$  is the frequency of the external field;

$$D_{ef1} = \frac{D_1}{1 + \frac{C_{01}}{2C_{03}}\left(\frac{D_1}{D} - 1\right)};$$

and  $D_{ef2} = D$  are the effective diffusion coefficients;  $C_{pi}$  are the polarization addends to the concentration of the ions of  $i$ th type;  $d_\varphi$  is the induced dipole moment (it is this value that we want to calculate).

Coefficients  $A_{kl}$  of the set of equations (2) are expressed by the formulas

$$\begin{aligned} A_{11} &= C_{01}(1 + R_2 + f_2 + iW_2^2 R_\Gamma) \\ &+ C_{02}(1 + R_1 + f_1 + iW_1^2 R_\Gamma) \\ &+ \frac{C_{01}C_{02}}{C_{02} + C_{03}}(f_1 - f_2 + i(W_1^2 - W_2^2)R_\Gamma), \\ A_{12} &= \frac{C_{01}C_{02}}{C_{03}} \left[ R_1 - R_2 + \frac{2C_{03}}{C_{02} + C_{03}} \right. \\ &\times (f_1 - f_2 + i(W_1^2 - W_2^2)R_\Gamma) \Big], \\ A_{13} &= C_{01}C_{02} \left[ \frac{D_1}{D}(1 + R_1) - 1 - R_2 \right], \\ A_{21} &= R_1 - R_2, \\ A_{22} &= \frac{C_{01}R_1 + C_{02}R_2}{C_{03}}, \\ A_{23} &= C_{03} + C_{02}(1 + R_2) + \frac{D_1}{D}C_{01}(1 + R_1), \\ A_{31} &= \frac{C_{03}}{C_{02} + C_{03}}[f_1 - f_2], \\ A_{32} &= 1 + \frac{C_{01}f_1 + C_{02}f_2}{C_{03}} - \frac{C_{01}C_{02}}{C_{03}(C_{02} + C_{03})}(f_1 - f_2), \\ A_{33} &= C_{03}. \end{aligned}$$

We used the following notations to write these expressions:  $W_i = \sqrt{\frac{a^2 \omega}{2D_{efi}}}$ , for the dimensionless frequencies;  $f_k = \frac{iW_k^2}{1 + (1+i)W_k}$ , for the auxiliary complex functions;  $R_i = \frac{RT\kappa_{si}}{F^2 C_{0i} D_i}$ , for partial polarization criteria for the counterions 1 and 2; and  $\kappa_{si}$ , for partial surface conductivities of the corresponding ions.

Dimensionless parameter  $R_\Gamma$  was introduced in [1] as an important characteristic of the oscillations of counterion adsorption  $\Gamma_i$  in the quasi-equilibrium part of the

electrical double layer. It is determined by the following equation

$$\frac{d\Gamma_1}{dt} = -\frac{d\Gamma_2}{dt} = R_\Gamma \frac{i\omega a}{C_{03}} (C_{02}C_{p1} - C_{01}C_{p2})|_{r=a}. \quad (3)$$

As was shown in Appendix I, for a rather general case  $R_\Gamma$  is expressed by the formula

$$R_\Gamma = \frac{C_{03}}{aC_{02}} \frac{\frac{\partial \Gamma_{01}}{\partial C_{01}} \frac{\partial \Gamma_{02}}{\partial \Psi_0} - \frac{\partial \Gamma_{01}}{\partial \Psi_0} \frac{\partial \Gamma_{02}}{\partial C_{01}}}{\frac{\partial \Gamma_{01}}{\partial \Psi_0} + \frac{\partial \Gamma_{02}}{\partial \Psi_0}}, \quad (4)$$

where  $\Gamma_{i0}$  are the equilibrium adsorptions of counterions, and  $\Psi_0$  is the potential of the electrical double layer.

The real and imaginary parts of permittivity are expressed in terms of the induced dipole moment using the formulas

$$Y = \frac{\Delta\epsilon(\omega)}{\Delta\epsilon_{\max}} = \left[ 1 + \left( \frac{D_1}{D} - 1 \right) \frac{C_{01}}{2C_{03}} \right] \frac{4}{W_2^2} \frac{\text{Im}d_\phi}{\frac{3}{2}a^3E},$$

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\Delta\epsilon_{\max}} = \left[ 1 + \left( \frac{D_1}{D} - 1 \right) \frac{C_{01}}{2C_{03}} \right] \frac{4}{W_2^2} \frac{\text{Re}d_\phi - \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}d_\phi}{\frac{3}{2}a^3E}. \quad (5)$$

In these formulas, increases in the permittivity  $\Delta\epsilon$  and dielectric losses  $\epsilon''$  are normalized to the value

$$\Delta\epsilon_{\max} = \frac{9}{16} p \epsilon (\kappa a)^2, \quad (6)$$

where  $p$  is the volume fraction of the particles in a suspension, and  $\epsilon$  is the permittivity of a solution. Quantity  $\Delta\epsilon_{\max}$  is the largest magnitude of the low-frequency limit of the dielectric permittivity in a binary solution. This quantity serves as a convenient normalization constant. For brevity, we denote permittivity normalized to this constant as  $Y$ .

We perform further analysis in two stages. First we consider values  $R_1$ ,  $R_2$ , and  $R_\Gamma$  as phenomenological parameters affecting the dispersion. Then, we discuss elements of microscopic-scale models which should provide one or another magnitude of the phenomenological parameters. Thus, the first stage of interpretation allows us to determine the magnitudes of the polarization parameters from the dispersion curves; at the second stage we shall treat the surface characteristics responsible for these parameters.

## CONDITIONS FOR THE APPEARANCE OF SIGNIFICANT ADSORPTION OSCILLATIONS

Even fairly a large magnitude of parameter  $R_\Gamma$  does not provide for significant adsorption oscillation because cofactor  $(C_{02}C_{p1} - C_{01}C_{p2})|_{r=a}$  in formula (3)

could be small or equal to zero. This cofactor will differ from zero only under some definite conditions.

First, counterions of both types ( $C_{01} \neq 0$ ,  $C_{02} \neq 0$ ) should be present in a solution. However, this condition is insufficient if it happens that  $C_{p1}/C_{01} = C_{p2}/C_{02}$ . Hence, adsorption oscillations may be significant only when

$$C_{01}C_{02} \neq 0, \quad (7)$$

$$C_{p1}/C_{01} \neq C_{p2}/C_{02}. \quad (8)$$

The latter condition may be ensured in two ways. At  $R_1 \neq R_2$ , condition (8) is valid throughout the entire frequency range; then adsorption oscillations affect both  $\Delta\epsilon(\omega)$  and the low-frequency limit  $\Delta\epsilon(0)$  [1]. At  $R_1 = R_2$ , condition (8) may be maintained only within the limited frequency range and will be related to various mobility of the counterions ( $D_1 \neq D_2$ ).

Thus, we may recognize four different cases:

(1)  $R_1 = R_2$ ,  $D_1 = D_2$ . Adsorption oscillations are insignificant and do not affect  $\Delta\epsilon(\omega)$ . This conclusion follows both from the above considered qualitative speculations and directly from the set of equations (2). Under these conditions,  $f_1 = f_2$ , and unknown  $X_1$  ceases to affect the last two equations of a set. These equations specify the induced dipole moment which is thereby independent of  $R_\Gamma$ .

(2)  $R_1 \neq R_2$ ,  $D_1 = D_2$ . Adsorption oscillations affect both the low-frequency limit  $\Delta\epsilon(0)$  [1] and frequency dependence.

(3)  $R_1 = R_2$ ,  $D_1 \neq D_2$ . The low-frequency limit  $\Delta\epsilon(0)$  is not affected by adsorption oscillations [1]. However, the significant influence of such oscillations on  $\Delta\epsilon(\omega)$  may be expected within the frequency range  $D_{\phi 2}/a^2 \dots D_{\phi 1}/a^2$ .

(4)  $R_1 \neq R_2$ ,  $D_1 \neq D_2$ . This case is a combination of both possible causes resulting in the significant adsorption oscillations.

It is more convenient to consider the effect of adsorption oscillations on frequency dependence  $\Delta\epsilon(\omega)$  first for cases 2 and 3. In case 3, the pattern of such an effect seems to be obvious and it is associated with the presence of two effective diffusion coefficients and, correspondingly, of two characteristic frequencies [4, 5]. Such an effect with equal diffusion coefficients (case 2) is less evident. It is this case that we intend to discuss in more detail.

Generally, the solution of the set of three linear equations (2) is not complicated. The problem is in cumbersome algebraic expressions that have failed to be transformed into a transparent form. The awkwardness of these expressions results in a situation where the advantages of the analytical solution of a problem are transformed into disadvantages, and the resulting formula should, in any case, be numerically analyzed. Hence, writing the cumbersome resulting expression does not seem to be of any special merit. Therefore we

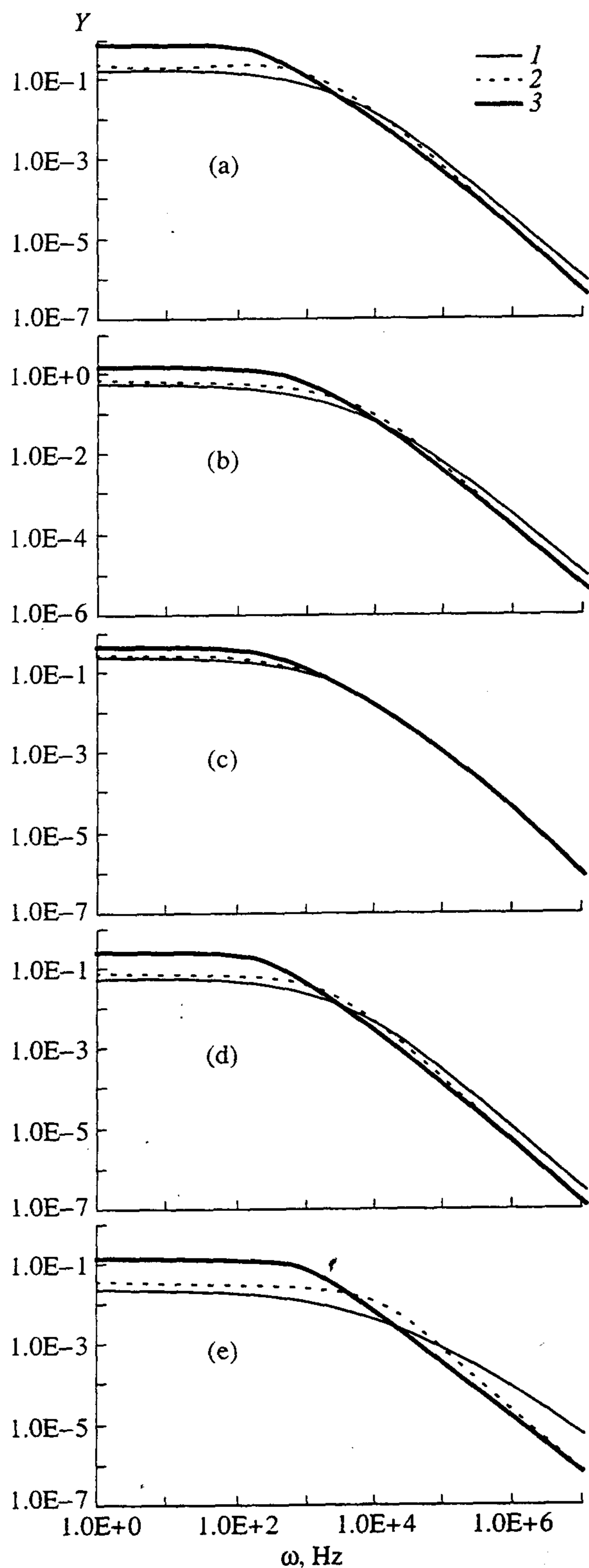


Fig. 1. Dependences of the normalized dielectric permittivity  $Y$  on frequency  $\omega$  for the following set of parameters: (a-e)  $a = 10^{-4}$  cm,  $D = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s,  $D_1 = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s,  $R_F$  (1) 0, (2) 1, and (3) 10,  $c_{01} = 10^{-3}$  mol/l;  $c_{02}$  (a, b, e)  $10^{-3}$ , (c)  $10^{-4}$ , and (d)  $10^{-2}$  mol/l;  $R_1$  (a-d) 1, (e) 10;  $R_2$  (a, c-e) 0.2, (b) 10.

developed a PC program for the numerical solution of equations (2) and employed this program in our further analysis.

### ANALYSIS OF THE DATA

Figure 1 represents the calculated dependences of the normalized permittivity  $Y$  on frequency plotted for the following set of parameters:  $a = 10^{-4}$  cm;  $D = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s;  $D_1 = 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s; frequency is expressed in Hz.

Since we are interested first in the role played by adsorption oscillations, we consider all dependences for three magnitudes of  $R_F = 0, 1$ , and 10. Strictly speaking, for the charged particles, inequality  $R_F > 0$  is valid [1]. However, it is convenient to study the effect of adsorption oscillations by comparing the results of calculations performed at  $R_F > 0$  and those for the physically improbable case  $R_F = 0$  (when the oscillations may be considered as eliminated).

Note first that numerical analysis confirmed the conclusion that in the case 1 ( $R_1 \approx R_2$ ,  $D_1 = D_2$ ) parameter  $R_F$  does not affect the dispersion curves. This conclusion was drawn earlier based on qualitative considerations.

The increase of the low-frequency limit of dielectric permittivity (Fig. 1) is the most pronounced feature of the contribution of the adsorption oscillations. In the low-frequency range, curves for  $R_F = 0$  are located clearly below the curves for all non-zero magnitudes of the intensity parameter for the adsorption oscillations. Secondly, in this range at some values of these parameters, the magnitude of permittivity may surpass its limit (6); one of the curves plotted in Figs. 1b and 1e runs in the region of  $Y > 1$  ( $\Delta\epsilon > \Delta\epsilon_{\max}$ ). To do so, the magnitude of parameter  $R_F$  should be large. These conclusions are in good agreement with the results of the analysis of the low-frequency limit reported in [1]. Comparison of Figs. 1b and 1e calculated for the same set of parameters indicates that an increase of parameter  $R_1$  (other conditions being equal) favors both the increase in the low-frequency limit (a well-known fact) and adsorption oscillations due to the rise in the difference ( $R_1 - R_2$ ), which is consistent with [1].

Study of the combined effect of polarization parameters  $R_1$  and  $R_2$  on the low-frequency limit demonstrated [1] that at  $R_1 = R_2$ , adsorption oscillations (at least, at close magnitudes of the diffusion coefficients) are not exhibited. Our analysis allows us to extend this conclusion: at  $R_1 = R_2$ , adsorption oscillations also do not affect the dispersion curve. In the physical meaning this is attributed to the fact that, as was explained earlier, oscillations of the adsorption of counterions of type 1 are in the opposite phase with those of the adsorption of counterions of type 2. Under equal polarization criteria, external perturbances that cause these oscillations are the same for both types of ions, and electroneutrality of the part of the electrical double layer is sustained as if by itself with no variations in the

surface or bulk ion fluxes. This is tantamount to stating that oscillations are absent. From the mathematical point of view this statement is expressed in the equality  $C_{p1}/C_{01} = C_{p2}/C_{02}$  when the right-hand part of equation (3) vanishes. Therefore, oscillations are most favorable when one type of counterions offers high surface conductance whereas the second, low ones (the role of this second counterion is to prevent adsorption from being varied).

To study the effect of the concentration ratio  $C_{01}/C_{02}$ , compare the plots in Figs. 1a, 1c, and 1d. The most favorable region for adsorption oscillations is that of  $C_{01} \approx C_{02}$ . When the relative fraction of the ions of one type increases, the contribution of this region diminishes due to decrease in the oscillation amplitude with the equilibrium magnitude of adsorption.

On the contrary, within the high-frequency range all curves for non-zero magnitudes of  $R_\Gamma$  are positioned below the curves for  $R_\Gamma = 0$ . One may assume that the increase in the low-frequency limit is associated with the increasing drop within the high-frequency range. Regularities in the parametric effects in this range are opposite to those for low-frequency range.

In order to characterize the frequency dependence of dielectric permittivity we calculated the frequency at which this permittivity is twice as low as the low-frequency limit. This frequency identifies rather adequately the range where permittivity starts to drop with the frequency. For some models of dielectric dispersion, the frequency dependence has the form

$$Y = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{cr}}\right)^2},$$

where  $\omega_{cr}$  is the critical frequency of the corresponding model. This frequency is experimentally determined from the obvious condition that  $Y(\omega_{cr}) = 0.5$ . Concentration polarization results in a much more complicated pattern of the frequency dependence [3]; multionic composition of the dispersion medium and adsorption oscillations make the formula for  $Y(\omega)$  even more complicated. Nonetheless, we decided to characterize the frequency dependence  $Y(\omega)$  by introducing  $\omega_{cr}$  as the frequency at which  $Y = 0.5$ .

Results of the calculations for the same sets of parameters which were employed to plot Fig. 1 are represented in Fig. 2. This figure clearly demonstrates that  $\omega_{cr}$  slowly diminishes as the role of adsorption oscillations increases.

### MICROSCOPIC MODELS OF THE ELECTRICAL DOUBLE LAYER

Let us consider now some possible microscopic mechanisms of polarization, assuming in advance that we are not going to discuss all conceivable models. The possibility of high adsorption of coions in the electrical

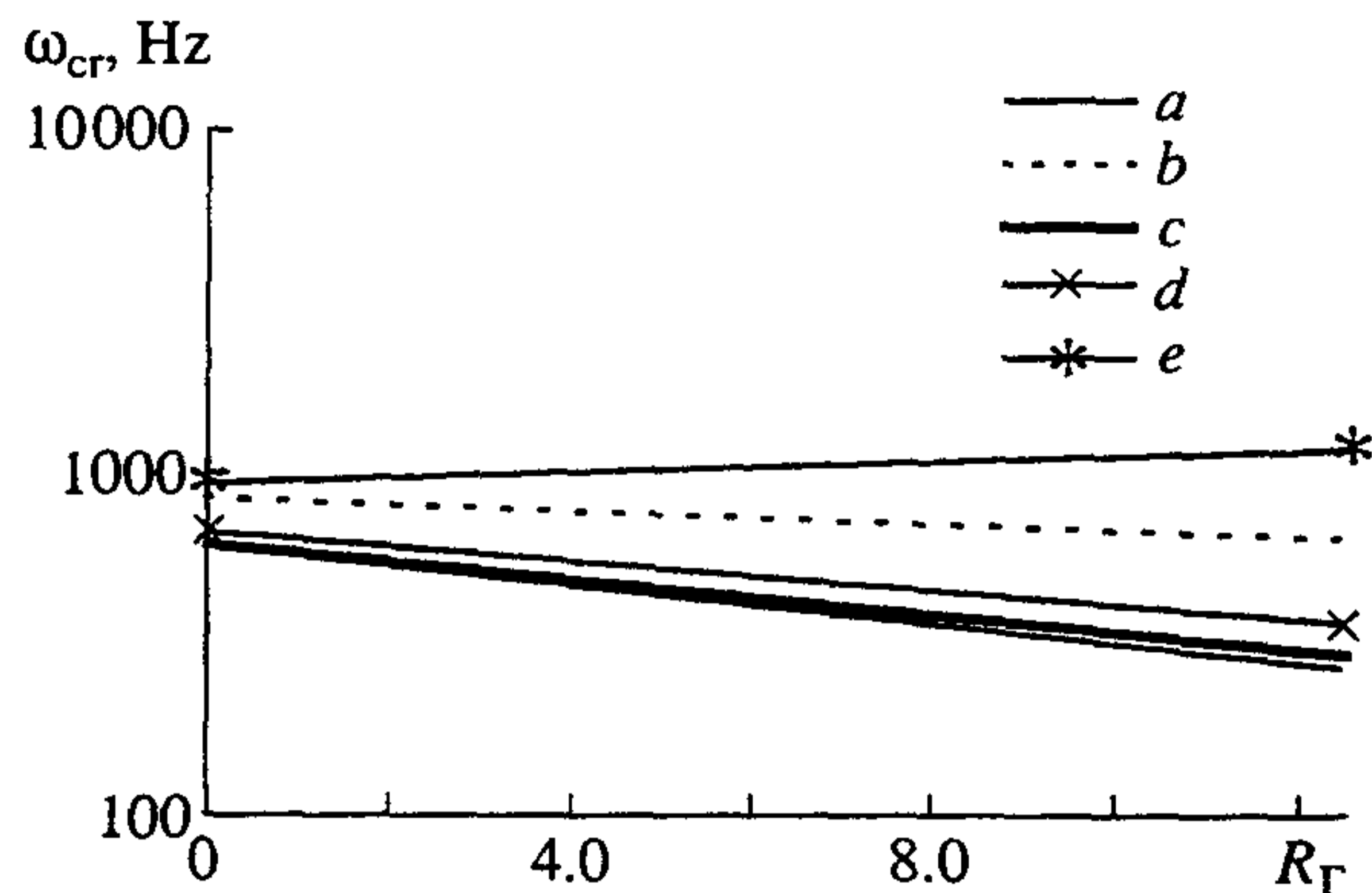


Fig. 2. Dependence between decreasing of the critical frequency and increasing of parameter  $R_\Gamma$  in accordance with the data of Fig. 1.

double layer (the case of potential-determining ions) will not be treated at all.

If partial surface conductivities  $\kappa_{si}$  are determined only by the electromigrational transfer of counterions over the electrical double layer,  $R_1 = R_2 = R_d = \frac{2}{\kappa a} (\exp(-\Psi_0/2) - 1)$ , where  $\Psi_0$  is the dimensionless potential of the electrical double layer. Hence, in this case, the equality of partial polarization criteria is provided at any magnitudes of diffusion coefficients of counterions. It follows from the analysis made in the preceding section that in this case the adsorption oscillations cannot be exhibited and extremely high magnitudes of the low-frequency limit  $\Delta\epsilon$  are not to be expected. Such abnormal magnitudes may appear when criteria  $R_1$  and  $R_2$  do not coincide and the magnitude of parameter  $R_\Gamma$  is large.

We believe that these differences may be due to electroosmotic ion transfer and hypothetical ion transfer over the Stern layer.

The contribution of electroosmotic transfer to the magnitude of  $R_i$  depends on the potential of the electrical double layer and diffusion coefficient of an ion and is virtually independent of ion concentration. Thus, inequality  $R_1 \neq R_2$  may be provided at unequal diffusion coefficients (cases 3 and 4 which until now were not treated in detail by numerical analysis). However, this difference cannot be very large, because the electroosmotic contribution is always less than the migrational one.

The contribution of ion transfer over the Stern layer is proportional to partial adsorption of the ions of a certain type in the Stern layer and to the diffusion coefficient of the adsorbed ion. Kinetic characteristics of adsorption are also of large importance. Two limiting cases are commonly considered: (i) free exchange between the Stern layer and the bulk when adsorption equilibrium is established much more rapidly than the other processes occurring in a system, and (ii) such an exchange is absent and the adsorbed ions are only capable of migrating along the surface; the establishment of the adsorption equilibrium proceeds so slowly (as com-

pared with the other processes in a system) that it may be disregarded (the Schwarz model [6]). The influence of kinetic parameters of the Stern layer on the dispersion of permittivity is discussed in more detail in [7–9].

It might be assumed that all significant parameters determining the ion behavior in the Stern layer (affinity of an ion to the surface, mobility in the adsorbed state, and specific features of the adsorption kinetics) are highly specific, i.e., they are strongly dependent on the type of an ion. This feature may be exhibited in the experiments as the lyotropic series for the dispersion curves. It is self-evident that a certain normalization of the curves should be made for the adequate plotting of these curves since the surface charge of the particles may be changed with variation in the solution composition. In general, if transfer over the Stern layer occurs, the equality of  $R_1$  and  $R_2$  may hardly be expected. This circumstance favors the adsorption oscillations.

As for the magnitude of parameter  $R_\Gamma$ , when exchange of ions between the diffuse and compact layers of the electrical double layer does not occur, only the diffuse layer oscillates, and  $R_\Gamma = R_d$  [1]. At free exchange, the Stern layer will be involved in oscillation that may increase  $R_\Gamma$  significantly [1].

Hence, we may conclude that at fairly large magnitudes of partial criteria  $R_1$  and  $R_2$  (where large magnitudes of the contribution of the particles to the dielectric permittivity are observed) an equally large magnitude of the criterion for the adsorption oscillation  $R_\Gamma$  may be expected, thus favoring the appearance of such oscillations in the dispersion dependences.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the International Association for the Promotion of Cooperation with Scientists from the Independent States of the Former Soviet Union, project no. INTAS 93-5372, and to the International Science Foundation, project no. UAF200, for supporting this study.

## APPENDIX

Polarization addends to the adsorption of the counterions  $\Gamma_{pi}$  may be written as

$$\Gamma_{pi} = \frac{\partial \Gamma_{0i}}{\partial \Psi_0} \Psi_p + \frac{\partial \Gamma_{0i}}{\partial C_{01}} C_{p1} \Big|_{r=a} + \frac{\partial \Gamma_{0i}}{\partial C_{02}} C_{p2} \Big|_{r=a}. \quad (\text{A1})$$

where  $\Psi_0$  is the potential of the equilibrium electrical double layer, and  $\Psi_p$  is the polarization addend to this potential.

During polarization of a thin electrical double layer every single part of this layer remains electroneutral, so that

$$\Gamma_{p1} + \Gamma_{p2} = 0. \quad (\text{A2})$$

In this case, we ignore coion adsorption. Hence, the case of the potential-determining role of the coions when the particle charge is formed due to specific adsorption of these ions is not considered.

Combining equations (A1) and (A2), we obtain the formula for polarization potential

$$\Psi_p = - \frac{1}{\frac{\partial(\Gamma_{01} + \Gamma_{02})}{\partial \Psi_0}} \times \left( \frac{\partial(\Gamma_{01} + \Gamma_{02})}{\partial C_{01}} C_{p1} + \frac{\partial(\Gamma_{01} + \Gamma_{02})}{\partial C_{02}} C_{p2} \right) \Big|_{r=a}. \quad (\text{A3})$$

Substituting potential derived from (A3) into (A1), we obtain the expression for polarization addends containing only polarization concentrations  $C_{pi}$ . This expression results in formula (4) for  $R_\Gamma$ .

## REFERENCES

1. Razilov, I.A., Zharkikh, N.I., and Dukhin, S.S., *Kolloidn. Zh.*, 1995, vol. 57, no. 5, p. 718.
2. Shilov, V.N. and Dukhin, S.S., *Kolloidn. Zh.*, 1970, vol. 32, no. 1, p. 117.
3. Dukhin, S.S. and Shilov, V.N., *Dielektricheskie yavleniya i dvoynoi sloi v dispersnykh sistemakh i polielektrolitakh* (Dielectric Phenomena and Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes), Kiev: Naukova Dumka, 1972.
4. Estrela-L'opis, V.R. and Razilov, I.A., *Kolloidn. Zh.*, 1987, vol. 49, no. 6, p. 1155.
5. Estrela-L'opis, V.R. and Razilov, I.A., *Kolloidn. Zh.*, 1989, vol. 51, no. 4, p. 818.
6. Schwarz, G., *J. Phys. Chem.*, 1962, vol. 64, no. 10, p. 2636.
7. Razilov, I.A., Pendze, G., and Dukhin, S.S., *Kolloidn. Zh.*, 1994, vol. 56, no. 5, p. 687.
8. Razilov, I.A., Pendze, G., Lyklema, J., and Dukhin, S.S., *Kolloidn. Zh.*, 1994, vol. 56, no. 6, p. 824.
9. Razilov, I.A. and Dukhin, S.S., *Kolloidn. Zh.*, 1995, vol. 57, no. 3, p. 391.

УДК 541.18

# КОЛЕБАНИЯ ВЕЛИЧИНЫ АДсорбЦИИ ИОНОВ И НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СУСПЕНЗИИ

© 1996 г. Н. И. Жарких\*, И. А. Разилов\*\*, С. С. Духин\*\*

\* Институт биокolloидной химии НАН Украины  
252072, Украина, Киев-72, ул. Фрунзе, 85\*\* Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины  
252680, Украина, Киев-142, проспект Вернадского, 42

Поступила в редакцию 28.06.95 г.

Изучено влияние колебаний величины адсорбции противоионов в двойном слое частицы на зависимость диэлектрической проницаемости суспензии от частоты внешнего электрического поля. Для случая двух сортов противоионов с равными коэффициентами диффузии показано, что эти колебания повышают проницаемость в области низких частот и снижают – в области высоких частот (по сравнению со случаем отсутствия колебаний). Наличие колебаний величин адсорбции приводит также к снижению характеристической частоты дисперсии.

Данное сообщение посвящено изучению вклада колебаний адсорбции в низкочастотную дисперсию диэлектрической проницаемости суспензии коллоидных частиц. В нем мы продолжим изучение этого нового вклада, начатое в нашей статье [1]. В последней впервые было обращено внимание на возможную роль этих колебаний и была выведена система уравнений, описывающая распределение электрического потенциала и концентраций ионов вблизи частицы с учетом этих колебаний. Следуя золотому правилу – не пытаться объять необъятное в одной, пусть даже обширной статье – мы в первом сообщении сосредоточились на изучении низкочастотного предела диэлектрической проницаемости. Теперь мы обратимся к изучению ее частотной зависимости.

## РОЛЬ КОЛЕБАНИЙ АДсорбЦИИ

Напомним основные положения работы [1]. Традиционно в теории диэлектрической дисперсии рассматривается случай бинарного электролита, когда в растворе присутствует один сорт противоионов и один сорт коионов. Равновесные адсорбции этих ионов в тонком двойном слое, как показано в [2, 3], определяются концентрациями этих ионов на внешней границе двойного электрического слоя (ДЭС). Когда частица помещена во внешнее переменное электрическое поле, эти концентрации за счет явления концентрационной поляризации приобретают осциллирующие добавки. Колебания концентрации на внешней границе ДЭС приводят к колебаниям адсорбции ионов внутри ДЭС; необходимость подпитывания этих колебаний ведет к изменениям объемных и поверхност-

ных потоков ионов, что влечет за собой цепочку: изменение концентрационных полей – изменение индуцированного дипольного момента – изменение диэлектрической проницаемости.

Однако для бинарного раствора во всех случаях (кроме металлической идеальной поляризуемой частицы) вклад этих колебаний пропорционален отношению толщины ДЭС к радиусу частицы – малому параметру теории. Такая ситуация связана с тем, что ДЭС частицы в целом и каждый малый участок тонкого ДЭС сохраняют свою электронейтральность при любых внешних воздействиях, частота которых ниже частоты релаксации ДЭС (ниже  $k^2D$ , где  $k$  – обратный дебаевский радиус,  $D$  – коэффициент диффузии). Таким образом, изменение адсорбции противоионов равняется изменению адсорбции коионов; последняя величина мала и отрицательна (связана с удалением коионов из ДЭС и лимитируется содержанием коионов в объемном растворе), а потому мало изменение адсорбции противоионов. На этом основании во всех теоретических работах вкладом колебаний адсорбции пренебрегали.

Ситуация изменяется, когда мы рассматриваем раствор с тремя сортами ионов. Поскольку концентрационная поляризация определяется поведением противоионов, наличие одного сорта противоионов и двух сортов коионов не приводит к существенным изменениям. Таковых можно ожидать лишь при наличии двух сортов противоионов [1]. Этот случай мы и будем в дальнейшем рассматривать.

При наличии противоионов двух сортов упомянутое выше требование локальной электронейтральности участка ДЭС может быть обеспечено

за счет взаимной компенсации добавок к адсорбции противоионов разных сортов. Изменения адсорбции коионов продолжают оставаться малыми (их можно даже не учитывать), но увеличение адсорбции противоионов одного сорта будет компенсироваться уменьшением адсорбции противоионов другого сорта. Каждая из этих адсорбций сама по себе может быть значительной, поэтому значительным может быть и их изменение. На это обстоятельство долгое время не обращали внимания.

### СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

Рассмотрим отрицательно заряженную частицу радиуса  $a$ , помещенную в раствор электролита с тремя сортами ионов, для которых мы предположим, что их заряды равны  $z_1 = z_2 = -z_3 = 1$ ; коэффициенты диффузии ионов 2 и 3 равны  $D_2 = D_3 = D$ ;  $D_1$  может быть отличен от  $D$ ; мы полагаем, что такое ограничение множества параметров позволит нам рассмотреть наиболее показательные ситуации, не загромождая анализ избытком дополнительных параметров. Концентрации ионов за пределами ДЭС будем обозначать  $C_i$  ( $i = 1 \dots 3$ ), а их равновесные значения —  $C_{0i}$ ; естественно, что в силу электронейтральности

$$\sum_{i=1}^3 z_i C_i = 0. \quad (1)$$

Такое же соотношение справедливо и для величин  $C_{0i}$ .

Не повторяя вычислений, произведенных в [1], выпишем итоговую систему трех линейных уравнений:

$$A_{11}X_1 + A_{12}X_2 + A_{13}X_3 = \frac{3}{2}C_{01}C_{02}\left[\frac{D_1}{D}R_1 - R_2\right]E,$$

$$A_{21}X_1 + A_{22}X_2 + A_{23}X_3 = \frac{3}{2}\left[C_{02}R_2 + \frac{D_1}{D}C_{01}R_1\right]E, \quad (2)$$

$$A_{31}X_1 + A_{32}X_2 + A_{33}X_3 = 0,$$

где неизвестные величины  $X_k$  выражаются формулами:

$$X_1 = \frac{RT}{F a \cos \theta \exp(i\omega t)} \times \left[ \frac{C_{02}C_{p1} - C_{01}C_{p2}}{C_{03}} + \left( \frac{D_{ef1}}{D} - 1 \right) \frac{2C_{02}}{C_{02} + C_{03}} C_{p1} \right] \Bigg|_{r=a},$$

$$X_2 = \frac{RT}{F a \cos \theta \exp(i\omega t)} \times \left[ C_{p1} + C_{p2} + \left( \frac{D_{ef1}}{D} - 1 \right) \frac{C_{03}}{C_{02} + C_{03}} C_{p1} \right] \Bigg|_{r=a},$$

$$X_3 = \frac{d_\phi}{a},$$

где, в свою очередь,  $\omega$  — частота внешнего поля;

$$D_{ef1} = \frac{D_1}{1 + \frac{C_{01}}{2C_{03}}\left(\frac{D_1}{D} - 1\right)};$$

$D_{ef2} = D$  — эффективные коэффициенты диффузии;  $C_{pi}$  — поляризационные добавки к концентрации ионов сорта  $i$ ;  $d_\phi$  — индуцированный дипольный момент (та величина, которую мы хотим рассчитать).

Коэффициенты  $A_{kl}$  системы уравнений (2) выражаются формулами

$$A_{11} = C_{01}(1 + R_2 + f_2 + iW_2^2 R_\Gamma) + C_{02}(1 + R_1 + f_1 + iW_1^2 R_\Gamma) + \frac{C_{01}C_{02}}{C_{02} + C_{03}}(f_1 - f_2 + i(W_1^2 - W_2^2)R_\Gamma),$$

$$A_{12} = \frac{C_{01}C_{02}}{C_{03}} \left[ R_1 - R_2 + \frac{2C_{03}}{C_{02} + C_{03}} \times (f_1 - f_2 + i(W_1^2 - W_2^2)R_\Gamma) \right],$$

$$A_{13} = C_{01}C_{02} \left[ \frac{D_1}{D}(1 + R_1) - 1 - R_2 \right],$$

$$A_{21} = R_1 - R_2,$$

$$A_{22} = \frac{C_{01}R_1 + C_{02}R_2}{C_{03}},$$

$$A_{23} = C_{03} + C_{02}(1 + R_2) + \frac{D_1}{D}C_{01}(1 + R_1),$$

$$A_{31} = \frac{C_{03}}{C_{02} + C_{03}}[f_1 - f_2],$$

$$A_{32} = 1 + \frac{C_{01}f_1 + C_{02}f_2}{C_{03}} - \frac{C_{01}C_{02}}{C_{03}(C_{02} + C_{03})}(f_1 - f_2),$$

$$A_{33} = C_{03}.$$

При записи этих выражений использованы обозначения:  $W_i = \sqrt{\frac{a^2 \omega}{2D_{efi}}}$  для безразмерных частот;

$f_k = \frac{iW_k^2}{1 + (1 + i)W_k}$  для вспомогательных комплексных функций;  $R_i = \frac{RT\kappa_{si}}{F^2 C_{0i}D_i}$  для парциальных поляризационных критериев для противоионов 1 и 2;

$\kappa_{si}$  для парциальных поверхностных проводимостей соответствующих ионов.

Безразмерный параметр  $R_\Gamma$  был введен в [1] как важная характеристика колебаний адсорбций  $\Gamma_i$  противоионов в квазиравновесной части ДЭС. Он определяется следующим уравнением

$$\frac{d\Gamma_1}{dt} = -\frac{d\Gamma_2}{dt} = R_\Gamma \frac{i\omega a}{C_{03}} (C_{02}C_{p1} - C_{01}C_{p2})|_{r=a}. \quad (3)$$

Как показано в приложении 1, для весьма общего случая  $R_\Gamma$  выражается формулой

$$R_\Gamma = \frac{C_{03}}{aC_{02}} \frac{\frac{\partial \Gamma_{01}}{\partial C_{01}} \frac{\partial \Gamma_{02}}{\partial \Psi_0} - \frac{\partial \Gamma_{01}}{\partial \Psi_0} \frac{\partial \Gamma_{02}}{\partial C_{01}}}{\frac{\partial \Gamma_{01}}{\partial \Psi_0} + \frac{\partial \Gamma_{02}}{\partial \Psi_0}}, \quad (4)$$

где  $\Gamma_{i0}$  – равновесные адсорбции противоионов,  $\Psi_0$  – потенциал ДЭС.

Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости выражаются через индуцированный дипольный момент при помощи формул:

$$Y = \frac{\Delta\epsilon(\omega)}{\Delta\epsilon_{\max}} = \left[ 1 + \left( \frac{D_1}{D} - 1 \right) \frac{C_{01}}{2C_{03}} \right] \frac{4}{W_2^2} \frac{\text{Im}d_\phi}{\frac{3}{2}a^3E}, \quad (5)$$

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\Delta\epsilon_{\max}} = \left[ 1 + \left( \frac{D_1}{D} - 1 \right) \frac{C_{01}}{2C_{03}} \right] \frac{4}{W_2^2} \frac{\text{Re}d_\phi - \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}d_\phi}{\frac{3}{2}a^3E}.$$

В этих формулах прирост диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon$  и диэлектрические потери  $\epsilon''$  нормированы на величину

$$\Delta\epsilon_{\max} = \frac{9}{16} p \epsilon (ka)^2, \quad (6)$$

где  $p$  – объемная доля частиц в суспензии,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость раствора.  $\Delta\epsilon_{\max}$  является наибольшей величиной низкочастотного предела диэлектрической проницаемости в бинарном электролите и служит удобной нормировочной константой. Диэлектрическую проницаемость, нормированную на эту константу, мы для краткости обозначаем  $Y$ .

Дальнейший анализ будем проводить в два этапа: сначала будем рассматривать величины  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_\Gamma$  как феноменологические параметры, интересуясь их влиянием на дисперсию; затем рассмотрим элементы микроскопических моделей, которые должны обеспечить те или иные значения феноменологических параметров. Таким образом, первый этап интерпретации позволяет извлечь значения поляризационных параметров из дисперсионных кривых; на втором этапе мы задаемся вопросом о характеристиках поверхности, ответственных за эти параметры.

## УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗНАЧИТЕЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ АДсорбЦИИ

Даже весьма большая величина параметра  $R_\Gamma$  еще не гарантирует значительной осцилляции адсорбции, так как может оказаться равным нулю или малым сомножителем  $(C_{02}C_{p1} - C_{01}C_{p2})|_{r=2}$  в формуле (3). Этот сомножитель будет отличен от нуля лишь при выполнении ряда условий.

Прежде всего, в растворе должны присутствовать оба сорта противоионов ( $C_{01} \neq 0$ ,  $C_{02} \neq 0$ ), но этого будет недостаточно, если окажется, что  $C_{p1}/C_{01} = C_{p2}/C_{02}$ . Следовательно, колебания адсорбции могут быть значительны лишь при

$$C_{01} \cdot C_{02} \neq 0, \quad (7)$$

$$C_{p1}/C_{01} \neq C_{p2}/C_{02}. \quad (8)$$

Последнее условие может быть обеспечено двумя способами. При  $R_1 \neq R_2$  условие (8) справедливо во всей области частот, и колебания адсорбции скажутся как на  $\Delta\epsilon(\omega)$ , так и на низкочастотном пределе  $\Delta\epsilon(0)$  [1]. При  $R_1 = R_2$  условие (8) может быть обеспечено лишь в ограниченной области частот и будет связано с различной подвижностью противоионов ( $D_1 \neq D_2$ ).

Таким образом, можно выделить четыре различных случая.

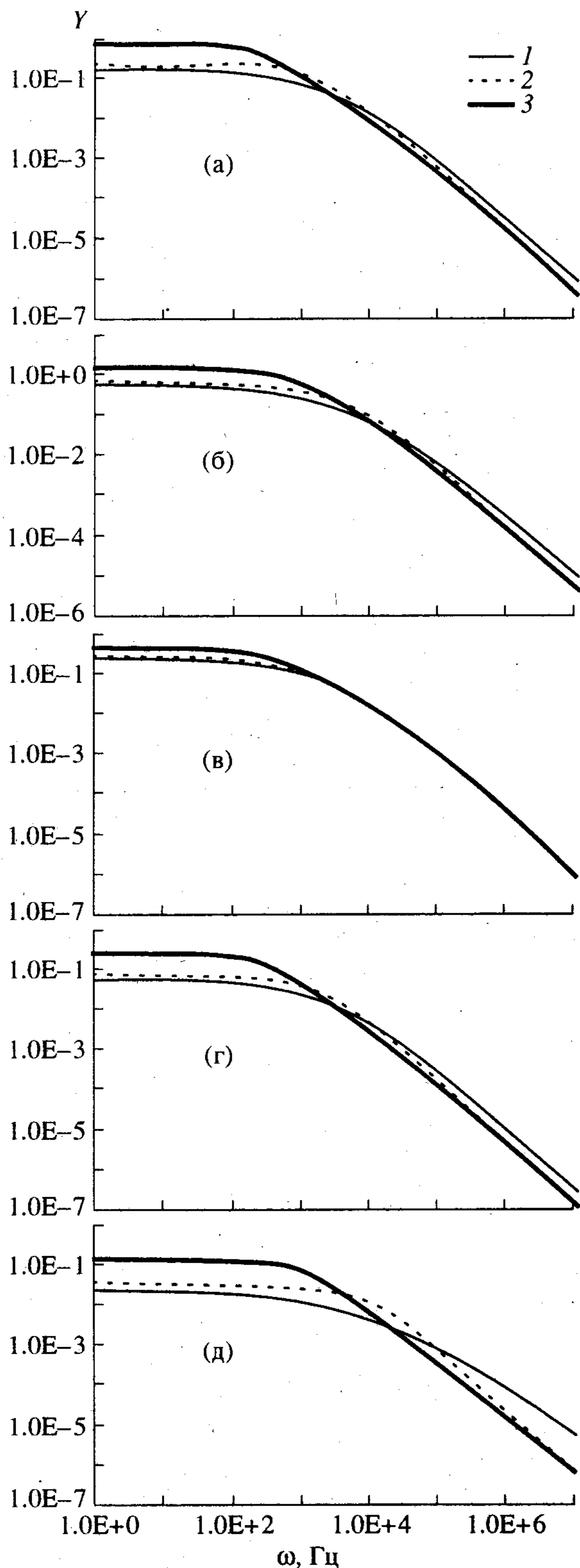
1.  $R_1 \approx R_2$ ,  $D_1 = D_2$ . Колебания адсорбции незначительны и на  $\Delta\epsilon(\omega)$  не влияют. Это следует не только из приведенных выше качественных рассуждений, но и непосредственно из системы уравнений (2): при указанных условиях  $f_1 = f_2$ , и неизвестная  $X_1$  перестает влиять на два последних уравнения системы, из которых определяется индуцированный дипольный момент, который, таким образом, не зависит от  $R_\Gamma$ .

2.  $R_1 \neq R_2$ ,  $D_1 = D_2$ . Колебания адсорбции влияют как на низкочастотный предел  $\Delta\epsilon(0)$  [1], так и на частотную зависимость  $\Delta\epsilon(\omega)$ .

3.  $R_1 = R_2$ ,  $D_1 \neq D_2$ . Низкочастотный предел  $\Delta\epsilon(0)$  не зависит от колебаний адсорбции [1]. Однако можно ожидать значительного влияния таких колебаний на  $\Delta\epsilon(\omega)$  в области частот  $D_{e2}/a^2 \dots D_{e1}/a^2$ .

4.  $R_1 \neq R_2$ ,  $D_1 \neq D_2$ . Этот случай представляет комбинацию обеих возможных причин, приводящих к значительным колебаниям адсорбции.

Влияние колебаний адсорбции на частотную зависимость  $\Delta\epsilon(\omega)$  удобнее рассматривать сначала для случаев 2 и 3. Характер такого влияния в случае 3 представляется очевидным и связан с наличием двух эффективных коэффициентов диффузии и, соответственно, двух характерных частот [4, 5]. Значительно менее очевидно такое влияние при равных коэффициентах диффузии (случай 2). Именно этот случай мы и намерены рассмотреть подробнее.



**Рис. 1.** Зависимости нормированной диэлектрической проницаемости  $Y$  от частоты  $\omega$  при следующем наборе параметров:  $a = 10^{-4}$  см;  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с;  $D_1 = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с;  $R_\Gamma = 0$  (1); 1 (2), 10 (3);  $c_{01} = 10^{-3}$  моль/л (а - д);  $c_{02} = 10^{-3}$  (а, б, д);  $10^{-4}$  (в);  $10^{-2}$  моль/л (г);  $R_1 = 1$  (а - г), 10 (д);  $R_2 = 0.2$  (а, в - д), 10 (б).

Решение системы трех линейных уравнений (2) не представляет принципиальных сложностей — проблема состоит лишь в громоздкости получаемых алгебраических выражений, которые не удастся преобразовать к прозрачному виду. Громоздкость выражений приводит к тому, что достоинства аналитического метода решения задачи обращаются в недостатки: все равно результирующую формулу надо программировать для численного анализа, поэтому не видно особых преимуществ явного выписывания громоздкого конечного результата. Мы запрограммировали численное решение уравнений (2) на ПЭВМ и использовали его в последующем анализе.

### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены результаты расчетов зависимости нормированной диэлектрической проницаемости  $Y$  от частоты, выполненные для следующего набора параметров:  $a = 10^{-4}$  см;  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с;  $D_1 = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с; частота выражена в Гц.

Поскольку нас прежде всего интересует роль колебаний адсорбции, мы рассматриваем все зависимости для трех значений  $R_\Gamma = 0; 1; 10$ . Строго говоря, для заряженных частиц справедливо неравенство  $R_\Gamma > 0$  [1]. Однако удобно изучать влияние колебаний адсорбции, сопоставляя результаты расчетов при  $R_\Gamma > 0$  с физически невозможным случаем  $R_\Gamma = 0$ , когда колебания адсорбции как бы “выключены”.

Прежде всего следует отметить, что численный анализ подтверждает сделанный выше на основании качественных соображений вывод, что в случае 1 ( $R_1 \approx R_2$ ,  $D_1 = D_2$ ) параметр  $R_\Gamma$  не влияет на кривые дисперсии.

Наиболее заметной чертой, отличающей вклад колебаний адсорбции, является повышение низкочастотного предела диэлектрической проницаемости (рис. 1) в области низких частот кривые для  $R_\Gamma = 0$  отчетливо лежат ниже всех кривых для ненулевых значений параметра интенсивности колебаний адсорбции. Во-вторых, в этой области при некоторых значениях параметров возможно превышение величины диэлектрической проницаемости над пределом (б): на рис. б и д одна из кривых проходит в области  $Y > 1$  ( $\Delta\epsilon > \Delta\epsilon_{\max}$ ). Для этого необходимо высокое значение параметра  $R_\Gamma$ . Оба этих вывода находятся в полном согласии с результатами анализа низкочастотного предела в сообщении [1]. Сравнение рис. 1б, 1д, рассчитанное для одного набора параметров, показывает, что рост параметра  $R_1$  при прочих равных условиях благоприятствует как росту низкочастотного предела (что давно известно), так и проявлению колебаний адсорбции за счет увеличения разности  $R_1 - R_2$ , что согласуется с [1].

Изучение совместного влияния параметров поляризации  $R_1$  и  $R_2$  на низкочастотный предел показало [1], что при  $R_1 = R_2$  колебания адсорбции не проявляются, по крайней мере, при близких значениях коэффициентов диффузии. Наш анализ позволяет расширить этот вывод: при  $R_1 = R_2$  колебания адсорбции не влияют и на кривую дисперсии. Физически это объясняется тем, что колебания адсорбции противоионов сорта 1 находятся в противофазе с колебаниями адсорбции противоионов сорта 2, как объяснялось выше: при равных поляризационных критериях внешние возмущения, вызывающие эти колебания, для обоих сортов ионов одинаковы и электронейтральность участка ДЭС поддерживается как бы сама собой, без изменения поверхностных или объемных потоков ионов, что равносильно отсутствию колебаний. С математической точки зрения это выражается в равенстве  $C_{p1}/C_{o1} = C_{p2}/C_{o2}$ , при котором правая часть (3) обращается в нуль. Поэтому наиболее благоприятна для проявления колебаний ситуация, когда один из сортов противоионов имеет высокую поверхностную проводимость, а другой — низкую (роль этого второго противоиона состоит в том, чтобы позволить изменяться адсорбции).

Для изучения влияния отношения концентраций  $C_{o1}$ ,  $C_{o2}$  сравним графики на рис. 1а, 1в и 1г. Мы видим, что для проявления колебаний адсорбции наиболее благоприятна область  $C_{o1} \approx C_{o2}$ ; при увеличении относительной доли одного из сортов ионов этот вклад снижается. Причина — уменьшение амплитуды колебаний по мере снижения равновесного значения адсорбции.

В области высоких частот, наоборот, все кривые для ненулевых значений  $R_\Gamma$  лежат ниже кривых для  $R_\Gamma = 0$ . Можно сказать, что повышение низкочастотного предела связано с увеличением спада в области высоких частот. Закономерности влияния параметров в этой области противоположны закономерностям низкочастотной области.

Чтобы охарактеризовать частотную зависимость диэлектрической проницаемости, мы рассчитали частоту, на которой эта проницаемость падает в два раза по сравнению с низкочастотным пределом. Эта частота достаточно наглядно определяет область начала спада проницаемости с частотой. Для ряда моделей диэлектрической дисперсии частотная зависимость имеет вид

$$Y \sim \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{cr}}\right)^2},$$

где  $\omega_{cr}$  — критическая частота соответствующей модели. Экспериментально эта частота определяется из очевидного условия  $Y(\omega_{cr}) = 0.5$ . Концентрационная поляризация приводит к значительно более сложному виду частотной зависимости [3],

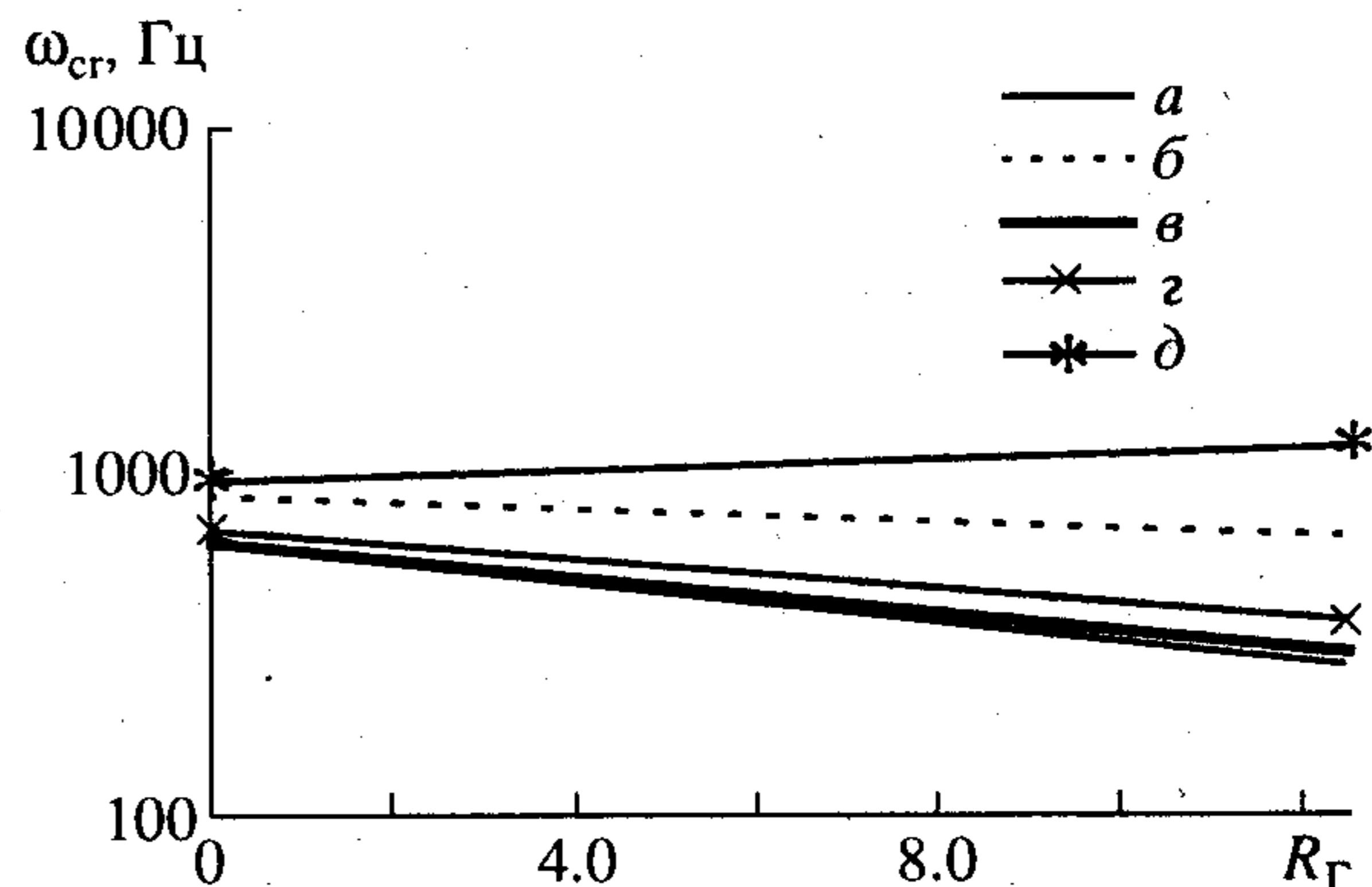


Рис. 2. Снижение критической частоты с ростом параметра  $R_\Gamma$ , рассчитанное по данным рис. 1.

а многоионный состав дисперсионной среды и колебания адсорбции еще более усложняют формулу для  $Y(\omega)$ . Тем не менее мы решили охарактеризовать частотную зависимость  $Y(\omega)$ , введя  $\omega_{cr}$  как частоту, на которой  $Y = 0.5$ .

Результаты расчетов для тех же наборов параметров, по которым построен рис. 1 приведены на рис. 2, из которого достаточно наглядно видно, что с ростом роли колебаний адсорбции  $\omega_{cr}$  медленно снижается.

## МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДЭС

Рассмотрим теперь некоторые возможные микроскопические механизмы поляризации, заранее оговариваясь, что мы не ставим целью исчерпать все возможные модели и совсем не рассматриваем возможность сильной адсорбции коионов в ДЭС (случай потенциалопределяющих коионов).

Если парциальные поверхностные проводимости  $\kappa_{si}$  определяются лишь электромиграционным переносом противоионов по ДЭС, то  $R_1 = R_2 = R_d = \frac{2}{\kappa_a} (\exp(-\Psi_0/2) - 1)$ , где  $\Psi_0$  — безразмерный потенциал ДЭС. Таким образом, в этом случае равенство парциальных поляризационных критериев обеспечено при любых значениях коэффициентов диффузии противоионов. Из анализа в предыдущем параграфе следует, что в этом случае колебания адсорбции не могут проявиться и нельзя ожидать запредельных значений низкочастотного предела  $\Delta\epsilon$ . Факт наблюдения таких аномально высоких значений может свидетельствовать о несовпадении критериев  $R_1$  и  $R_2$  и одновременно о высокой величине параметра  $R_\Gamma$ .

Причинами такого различия, на наш взгляд, могут быть электроосмотический перенос ионов и гипотетический перенос ионов по слою Штерна.

Вклад электроосмотического переноса в величины  $R_i$  зависит от потенциала ДЭС и коэффициента диффузии иона и практически не зависит от

его концентрации. Таким образом, при неравенстве коэффициентов диффузии (случаи 3 и 4, которые пока численным методом детально не анализировались) возможно обеспечение неравенства  $R_1 \neq R_2$ , но это различие не может быть очень сильным, т.к. электроосмотический вклад всегда существенно меньше миграционного.

Вклад переноса ионов по слою Штерна пропорционален парциальной адсорбции ионов данного сорта в слое Штерна и коэффициенту диффузии ионов в адсорбированном состоянии. Весьма важную роль играют кинетические характеристики адсорбции. Обычно рассматривают два предельных случая: случай свободного обмена слоя Штерна с объемом, когда процесс установления адсорбционного равновесия протекает быстрее всех других процессов в системе, и случай отсутствия такого обмена, когда адсорбированные ионы способны только мигрировать вдоль поверхности, а процесс установления адсорбционного равновесия настолько замедлен по сравнению с другими процессами в системе, что его можно не рассматривать (модель Шварца [6]). Подробнее вопрос о влиянии кинетических параметров слоя Штерна на дисперсию диэлектрической проницаемости обсуждается в работах [7 - 9].

Для всех существенных параметров, определяющих поведение ионов в слое Штерна (сродство иона к поверхности, подвижность в адсорбированном состоянии, особенности кинетики адсорбции) можно предполагать сильную специфичность, то есть сильную зависимость от типа иона. В эксперименте это может проявиться в виде лиотропных рядов для кривых дисперсии (разумеется, для их корректного получения необходима определенная нормировка кривых, так как при изменении состава раствора возможно изменение поверхностного заряда частиц). В общем случае, если перенос по слою Штерна имеет место, нельзя ожидать равенства  $R_1$  и  $R_2$ , что благоприятствует проявлению колебаний адсорбции.

Что же касается величины параметра  $R_\Gamma$ , то в отсутствие обмена ионами между диффузным и плотными слоями ДЭС осциллирует лишь диффузный слой, и  $R_\Gamma = R_d$  [1]. При свободном обмене в осцилляцию будет вовлечен и слой Штерна, что может существенно увеличить  $R_\Gamma$  [1].

Таким образом, мы приходим к заключению, что при достаточно высоких значениях парциальных критериев  $R_1$  и  $R_2$ , когда наблюдаются высокие значения вклада частиц в диэлектрическую проницаемость, можно ожидать и высокого значения критерия осцилляции адсорбции  $R_\Gamma$ , что благоприятствует проявлению таких осцилляций в дисперсионных зависимостях.

**Благодарность.** Авторы выражают благодарность Международной ассоциации содействия сотрудничеству с учеными бывшего Советского Со-

юза (грант INTAS 93-5372) и Международному научному фонду (грант UAF200) за финансовую поддержку при выполнении данного исследования.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Поляризационные добавки к адсорбциям противоионов  $\Gamma_{pi}$  можно записать в виде

$$\Gamma_{pi} = \frac{\partial \Gamma_{oi}}{\partial \Psi_0} \Psi_p + \frac{\partial \Gamma_{oi}}{\partial C_{oi}} C_{p1} \Big|_{r=a} + \frac{\partial \Gamma_{oi}}{\partial C_{o2}} C_{p2} \Big|_{r=a} \quad (\text{П1})$$

В этой формуле  $\Psi_0$  есть потенциал равновесного ДЭС,  $\Psi_p$  — поляризационная добавка к нему. При поляризации тонкого ДЭС каждый малый его участок остается электронейтральным:

$$\Gamma_{p1} + \Gamma_{p2} = 0. \quad (\text{П2})$$

При этом мы пренебрегаем адсорбцией коионов (таким образом, не рассматриваем случай потенциалопределяющей роли коионов, когда заряд частицы сформирован за счет их специфической адсорбции).

Комбинируя уравнения (П1, П2), получим формулу для поляризационного потенциала

$$\Psi_p = -\frac{1}{\frac{\partial(\Gamma_{o1} + \Gamma_{o2})}{\partial \Psi_0}} \times \times \left( \frac{\partial(\Gamma_{o1} + \Gamma_{o2})}{\partial C_{oi}} C_{p1} + \frac{\partial(\Gamma_{o1} + \Gamma_{o2})}{\partial C_{o2}} C_{p2} \right) \Big|_{r=a} \quad (\text{П3})$$

Подставив полученный из (П3) потенциал в (П1), мы получим выражение для поляризационных добавок, содержащее только поляризационные концентрации  $C_{pi}$ , из которого следует формула (4) для  $R_\Gamma$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разилов И.А., Жарких Н.И., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 5. 718.
2. Шилов В.Н., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 1. С. 117.
3. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наук. думка, 1972.
4. Эстрела-Льонис В.Р., Разилов И.А. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 6. С. 1155.
5. Эстрела-Льонис В.Р., Разилов И.А. // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 4. С. 818.
6. Schwarz G. // J. Phys. Chem. 1962. V. 64. № 10. P. 2636.
7. Резилов И.А., Пендзе Г., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 5. С. 687.
8. Разилов И.А., Пендзе Г., Ликлема Й., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 6. С. 824.
9. Разилов И.А., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 3. С. 391.